

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-221307

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

C01B 21/083

(21)Application number : 09-015379

(71)Applicant : AIR PROD AND CHEM INC

(22)Date of filing : 29.01.1997

(72)Inventor : CORONELL DANIEL G  
HSIUNG THOMAS H-L  
WITHERS JR HOWARD P  
WOYTEK ANDREW J

(30)Priority

Priority number : 96 593779    Priority date : 30.01.1996    Priority country : US

## (54) SYNTHETIC METHOD OF NITROGEN TRIFLUORIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high nitrogen trifluoride yield by allowing a fluorine reaction product to react with an ammonium complex reaction product of  $\text{NH}_4\text{Hx}-1\text{Fx}$  and mixing the reaction products with each other in a ratio to keep the yield of  $\text{NF}_3$  equal to or above a prescribed percentage.

SOLUTION: It is necessary to allow gaseous  $\text{F}_2$  as the fluorine reaction product to contact with the strongly mixed ammonium complex reaction product containing a hydrogen fluoride ammonium solution ( $\text{NH}_4\text{Hx}-1\text{Fx}$ ),  $(\text{NH}_4)_y\text{MF}_2 \cdot n\text{HF}$  or these mixture. The equivalent ratio (melt ratio) of  $\text{HF}$  to  $\text{NH}_3$  in the hydrogen fluoride ammonium complex reaction product is about  $\geq 2.55$  (that is,  $x \geq 2.55$ ), (n) is a sufficient value to keep the ammonium complex reaction product practically as liquid (higher than 50volume%) in the reaction condition, M is an element of IA group to VA group, IB group to VIIB group and VIII group. (y) is 1-4, (z) is 2-8. The melt ratio is preferably  $\geq 2.85$ . When the melt ratio is controlled to high with the high mixing speed is used, high yield of  $\geq 65\%$  is attained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2929577

[Date of registration] 21.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221307

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 21/083

C 0 1 B 21/083

審査請求 有 請求項の数24 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-15379

(22) 出願日 平成9年(1997)1月29日

(31) 優先権主張番号 08/593779

(32) 優先日 1996年1月30日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591035368

エアー、プロダクツ、アンド、ケミカル  
ス、インコーポレーテッド

AIR PRODUCTS AND CH  
EMICALS INCORPORATE  
D

アメリカ合衆国、18195-1501、ペンシル  
バニア州、アレントウン、ハミルトン、ブ  
ールバード、7201

(72) 発明者 ダニエル ジーン コロネル

アメリカ合衆国、ペンシルバニア 18104、  
アレントウン、ホリデイ ドライブ 5529

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

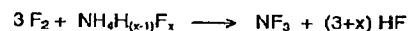
(54) 【発明の名称】 三フッ化窒素の合成方法

(57) 【要約】

【課題】 気相反応でもって元素のフッ素ガスとアンモ  
ニア源とから三フッ化窒素を合成する方法を提供する。

【解決手段】 この気相反応は

【化1】



を含み、この式のxにより表されるモルト比HF/NH  
<sub>3</sub>は少なくとも2.55であり、そして反応液を混合装  
置で、当該混合装置へ1000W/m<sup>3</sup>以上の高いレベ  
ルで動力を供給して攪拌又は混合する。この合成方法  
は、70%以上の高い三フッ化窒素収率を可能にする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素反応物と、 $\text{NH}_4 \text{H}_{(x-1)} \text{F}_x$ 、 $(\text{NH}_4)_y \text{MF}_z \cdot n \text{HF}$ 及びそれらの混合物からなる群より選ばれたアンモニウム錯体反応物（これらの式において、 $x$ は2.55以上であり、 $y$ は1～4であり、 $z$ は2～8であり、 $n$ は反応条件において当該アンモニウム錯体反応物を実質的に液として維持するのに十分な値であり、そして $M$ は元素の周期表のⅠA族からⅤA族まで、ⅠB族からⅥB族まで及びⅦ族の元素、並びにそれらの混合物からなる群より選ばれる）とを反応させ、且つこれらの反応物を $\text{NF}_3$ の収率を少なくとも65%に維持する比率で混合することによる、三フッ化窒素の合成方法。

【請求項2】 前記反応物を $\text{NF}_3$ の収率を少なくとも80%に維持する比率で混合する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記反応物を $\text{NF}_3$ の収率を少なくとも90%に維持する比率で混合する、請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記反応を攪拌反応器で行う、請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記反応を気泡塔反応器で行う、請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記反応を当該反応系に連続的に加えられるフッ素とアンモニア源を用いて連続式で行う、請求項1記載の方法。

【請求項7】 前記アンモニア源を $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_4 \text{F}$ 、 $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ 、 $\text{NH}_4 \text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4 \text{Br}$ 、 $\text{NH}_4 \text{I}$ 、 $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 及び $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ 並びにそれらの混合物からなる群から選ぶ、請求項6記載の方法。

【請求項8】  $x$ が2.65以上である、請求項1記載の方法。

【請求項9】  $x$ が2.85以上である、請求項1記載の方法。

【請求項10】 前記反応の温度が93～204℃の範囲にある、請求項1記載の方法。

【請求項11】 前記反応の温度が121～160℃の範囲にある、請求項7記載の方法。

【請求項12】 前記反応の圧力を0～400psig（0～2760kPa（ゲージ圧））の範囲に維持する、請求項1記載の方法。

【請求項13】 前記反応の圧力を0～50psig（0～345kPa（ゲージ圧））の範囲に維持する、請求項9記載の方法。

【請求項14】 フッ素反応物と、 $\text{NH}_4 \text{H}_{(x-1)} \text{F}_x$ 反応物（この式の $x$ は2.55以上である）とを反応させ、且つこれらの反応物を混合手段を使って、平ブレードタービンを含む混合手段を基にして1m<sup>3</sup>当たり1000ワット以上の動力を当該混合手段に供給して得られ

る混合レベルで混合することによる、三フッ化窒素の合成方法。

【請求項15】 前記動力が5000W/m<sup>3</sup>以上である、請求項14記載の方法。

【請求項16】 前記動力が35,000W/m<sup>3</sup>以上である、請求項14記載の方法。

【請求項17】  $x$ が2.65以上である、請求項14記載の方法。

【請求項18】  $x$ が2.85以上である、請求項14記載の方法。

【請求項19】 フッ素反応物と、 $\text{NH}_4 \text{H}_{(x-1)} \text{F}_x$ 、 $(\text{NH}_4)_y \text{MF}_z \cdot n \text{HF}$ 及びそれらの混合物からなる群より選ばれたアンモニウム錯体反応物（これらの式において、 $x$ は2.55以上であり、 $y$ は1～4であり、 $z$ は2～8であり、 $n$ は反応条件において当該アンモニウム錯体反応物を実質的に液として維持するのに十分な値であり、そして $M$ は元素の周期表のⅠA族からⅤA族まで、ⅠB族からⅥB族まで及びⅦ族の元素、並びにそれらの混合物からなる群より選ばれる）とを反応させ、且つこれらの反応物を $\text{NF}_3$ の選択率を50%以上に維持する比率で混合することによる、三フッ化窒素の合成方法。

【請求項20】  $x$ が2.65以上である、請求項19記載の方法。

【請求項21】  $x$ が2.85以上である、請求項19記載の方法。

【請求項22】 前記 $\text{NF}_3$ の選択率が60%以上である、請求項19記載の方法。

【請求項23】 前記 $\text{NF}_3$ の選択率が80%以上である、請求項19記載の方法。

【請求項24】 フッ素反応物と、 $\text{NH}_4 \text{H}_{(x-1)} \text{F}_x$ のアンモニウム錯体反応物（この式の $x$ は2.55以上である）とを反応させ、且つこれらの反応物を $\text{NF}_3$ の収率を少なくとも65%に維持する比率で混合することによる、三フッ化窒素の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、元素のフッ素とフッ化水素アンモニウムとから三フッ化窒素を合成する分野に関する。より具体的に言えば、本発明は、三フッ化窒素の収率を劇的に上昇させるのに、より高い $\text{HF}:\text{NH}_3$ メルト比（melt ratio）と合成反応器のより強い攪拌との組み合わせを利用しようというものである。

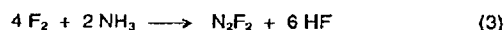
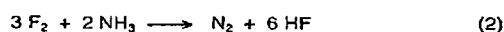
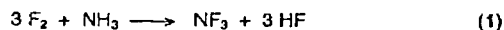
## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】半導体の製造で使用するために、現在 $\text{NF}_3$ の需要はますます大きくなってきている。ところが、 $\text{NF}_3$ を製造する方法は理論的に可能であるほど効率的であるとは到底言えず、このことは値段の高い $\text{F}_2$ を使用する現在の合成法

の不十分な効率により示される。二つの基本的方法、すなわち電気化学的なフッ素化(E C F)と直接のフッ素化(D F)の収率は、理論値の50%未満であり、最も典型的には30~45%の範囲内である。これらの収率はプロセスで使用されるF<sub>2</sub>の当量を基にしている。N F<sub>3</sub>を生産するためのNH<sub>3</sub>又はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>塩類の直接のフッ素化には、次に示す競争反応が存在する。

【0003】

【化1】



【0004】熱力学的計算によると最も有利な反応は(2)であり、これは望ましくないN<sub>2</sub>とNFのみを製造する。従来技術では、NF<sub>3</sub>を製造するため反応(1)を増進し、そして反応(2)と(3)の度合いを最小限にする試みがなされてきた。液体のフッ化水素アンモニウム中でのNH<sub>3</sub>の直接のフッ素化によりNF<sub>3</sub>を製造する従来の試みの結果として、収率は30~63%になった。

【0005】現在、NF<sub>3</sub>を製造するための一番効率的な方法は米国特許第4091081号明細書のものである。それは、気体のF<sub>2</sub>を液体の(溶融した)フッ化水素アンモニウム(A A F)と接触させてアンモニウムイオンをF<sub>2</sub>で直接フッ素化する一方で、気体のNH<sub>3</sub>を別個に液体A A Fと接触させてアンモニウムイオンを発生させることを必要とする。この方法は典型的に40~50%のNF<sub>3</sub>収率を与える。それは、反応液における且つ127℃であるフッ化水素アンモニウムNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>の融点より高い温度での副生物HFのアンモニアに対する2.0~2.5のモル比(メルト比)を維持するように操作される。F<sub>2</sub>とA A Fとの接触は、複数の小さな孔のある特別に設計されたスパージャを使って行われる。この方法の一番重大な欠点は、NF<sub>3</sub>の選択率と収率が低いことである。

【0006】米国特許第4543242号明細書には、気体のフッ素と固体の(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>を使用するNF<sub>3</sub>の合成が開示されている。NF<sub>3</sub>の収率はフッ素を基にして65~78%の範囲内であった。

【0007】特開平3-232710号公報には、金属フッ化物、無機アンモニウム塩及び元素のフッ素からNF<sub>3</sub>を合成することが開示されている。

【0008】アンモニアとフッ素との気相反応は、特開平2-255511号、同2-255512号及び同2-255513号各公報に記載されている。前者の公開公報において、43.7%のNF<sub>3</sub>収率が報告されている。

【0009】従来技術では、本発明によって達成された範囲の収率でもって三フッ化窒素を製造することはでき

なかった。電子産業からの三フッ化窒素の需要が増大するにつれて、より大きな三フッ化窒素製造工場を使用する必要が生じてきた。そのように大きな製造工場のエネルギー費と資本費がより高いことを考えて、三フッ化窒素を合成する反応から得ることが可能な最も高い収率を達成することがいよいよ重要である。本発明は、下記で一層詳しく説明されるように、これらの高い収率を達成する。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、フッ素反応物と、NH<sub>4</sub>H<sub>(x-1)</sub>F<sub>x</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>y</sub>MF<sub>z</sub>・nHF及びそれらの混合物からなる群より選ばれたアンモニウム錯体反応物(これらの式において、xは2.55以上であり、yは1~4であり、zは2~8であり、nは反応条件において当該アンモニウム錯体反応物を実質的に液として維持するのに十分な値であり、そしてMは元素の周期表のIA族からVA族まで、IB族からVIIIB族まで及びVII族の元素、並びにそれらの混合物からなる群より選ばれる)とを反応させ、且つこれらの反応物をNF<sub>3</sub>の収率を少なくとも65%に維持する比率で混合することにより、NF<sub>3</sub>を合成するための方法である。

【0011】好ましくは、反応物は少なくとも80%のNF<sub>3</sub>収率を維持する比率で混合される。より好ましくは、反応物は少なくとも90%のNF<sub>3</sub>収率を維持する比率で混合される。

【0012】好ましくは、反応は攪拌された反応器において行われる。

【0013】好ましくは、反応は気泡塔(bubble column)反応器において行われる。

【0014】好ましくは、反応は連続式に実施され、フッ素とアンモニア源を当該反応系へ連続的に加える。

【0015】好ましくは、アンモニア源はNH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>Br、NH<sub>4</sub>I、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及び(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>並びにそれらの混合物からなる群から選ばれる。

【0016】好ましくは、xは2.65以上である。より好ましくは、xは2.85以上である。

【0017】好ましくは、上記反応の温度は93~204℃の範囲内である。より好ましくは、上記反応の温度は121~160℃の範囲内である。

【0018】好ましくは、上記反応の圧力は0~400psig(0~2760kPa(ゲージ圧))の範囲内に維持される。より好ましくは、上記反応の圧力は0~50psig(0~345kPa(ゲージ圧))の範囲内に維持される。

【0019】別の態様での本発明は、フッ素反応物と、NH<sub>4</sub>H<sub>(x-1)</sub>F<sub>x</sub>反応物(この式のxは2.55以上である)とを反応させ、且つこれらの反応物を混合手段

を使って、平ブレード (flat blade) タービンを含む混合手段を基にして反応器容量  $1\text{ m}^3$  当たり  $1000$  ワット以上の動力を当該混合手段に供給して得られる混合レベルで混合する、 $\text{NF}_3$  の合成方法である。

【0020】好ましくは、動力は  $5000\text{ W/m}^3$  以上である。より好ましくは、動力は  $35,000\text{ W/m}^3$  以上である。

【0021】本発明は更に、フッ素反応物と、 $\text{NH}_4\text{H}_{(x-1)}\text{F}_x$ 、 $(\text{NH}_4)_y\text{MF}_z \cdot n\text{HF}$  及びそれらの混合物からなる群より選ばれたアンモニウム錯体反応物（これらの式において、 $x$  は  $2.55$  以上であり、 $y$  は  $1 \sim 4$  であり、 $z$  は  $2 \sim 8$  であり、 $n$  は反応条件において当該アンモニウム錯体反応物を実質的に液として維持するのに十分な値であり、そして  $M$  は元素の周期表の  $\text{IA}$  族から  $\text{VA}$  族まで、 $\text{IB}$  族から  $\text{VII B}$  族まで及び  $\text{VII I}$  族の元素、並びにそれらの混合物からなる群より選ばれる）とを反応させ、且つこれらの反応物を  $\text{NF}_3$  の選択率を  $50\%$  以上に維持する比率で混合することにより、 $\text{NF}_3$  を合成するための方法である。

【0022】好ましくは、 $\text{NF}_3$  の選択率は  $60\%$  以上である。より好ましくは、 $\text{NF}_3$  の選択率は  $80\%$  以上である。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】本発明の方法は、フッ素反応物としての気体  $\text{F}_2$  を、フッ化水素アンモニウム液 ( $\text{NH}_4\text{H}_{(x-1)}\text{F}_x$ ) もしくは  $(\text{NH}_4)_y\text{MF}_z \cdot n\text{HF}$  又はそれらの混合物を含む強力に混合したアンモニウム錯体反応物と接触させることを必要とし、ここにおいて、このフッ化水素アンモニウム錯体反応物の  $\text{HF}$  対  $\text{NH}_3$  の当量比はおおよそ  $2.55$  以上（すなわち  $x \geq 2.55$ ）であり、 $n$  は反応条件においてアンモニウム錯体反応物を実質的に液（少なくとも  $50\%$  容積）として保つのに十分な値であり、 $M$  は元素の周期表の  $\text{IA}$  族から  $\text{VA}$  族まで、 $\text{IB}$  族から  $\text{VII B}$  族まで及び  $\text{VII I}$  族の元素からなる、すなわちリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、錫素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、セリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、プラセオジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イ

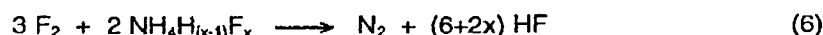
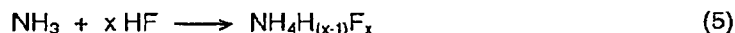
リジウム、ニッケル、パラジウム及び白金からなる群から選ばれ、 $y$  は  $1 \sim 4$  であり、 $z$  は  $2 \sim 8$  である。言い換えれば、上記の式中の「 $x$ 」は反応液における  $\text{HF}$  対  $\text{NH}_3$  の比に等しく、そしてメルト比 (melt ratio) とも呼ばれる。好ましくは、メルト比はおおよそ  $2.65$  以上であり、最も好ましくはおおよそ  $2.85$  以上である。これらの高いメルト比で操作すると、攪拌反応器におけるように速い混合速度を使用した場合に、思いも寄らないほど高い  $65\%$  という、好ましくは  $80 \sim 90\%$  という  $\text{NF}_3$  収率が得られる。また、おおよそ  $2.55$  以上のメルト比では、より低い反応温度を使用することができる。これは、メルト比が高くなるにつれアンモニウム錯体反応物の融点が低下するからである。より低い反応温度は反応 (2) よりも反応 (1) に有利である。

【0024】本発明の目的に対して、 $\text{NF}_3$  の収率はモル基準で、 $[\text{3 (生成された } \text{NF}_3 \text{ のモル数)} / \text{供給された } \text{F}_2 \text{ のモル数}] 100$ 、のようにして決定される。 $\text{NF}_3$  の選択率はモル基準で、 $[\text{3 (生成された } \text{NF}_3 \text{ のモル数)} / \text{反応した } \text{F}_2 \text{ のモル数}] 100$ 、のようにして決定される。 $\text{F}_2$  転化率はモル基準で、 $[\text{反応した } \text{F}_2 \text{ のモル数} / \text{供給した } \text{F}_2 \text{ のモル数}] 100$ 、のようにして決定される。メルト比は、反応液中での  $\text{HF}$  対  $\text{NH}_3$  のモル比である。

【0025】好ましい態様において本発明の方法を実施する際には、攪拌反応容器にフッ化水素アンモニウムと  $\text{HF}$  を、アンモニウムポリ (フッ化水素) 錯体  $\text{NH}_4\text{H}_{(x-1)}\text{F}_x$  (式中の  $x \geq 2.55$ ) が得られるような比で入れる。この液を急速に攪拌しながら、スパージャを通してこの液に気体  $\text{F}_2$  を供給する。この  $\text{F}_2$  はアンモニウムポリ (フッ化水素) 錯体と反応して  $\text{NF}_3$  を非常に選択的に生成し、それとともに副生物の  $\text{HF}$  と少量の  $\text{N}_2$  が生成する。別に、上記の液に気体  $\text{NH}_3$  をスパージャを通して同時に供給し、 $\text{HF}$  と反応させて  $\text{F}_2$  との反応のためにより多くのアンモニウムポリ (フッ化水素) 錯体を生じさせる。 $\text{NH}_3$  を加える比率は、メルト比が  $\geq 2.55$  にとどまるようなレベルに維持される。気体  $\text{NH}_3$  を同時に供給してもしなくても高い  $\text{NF}_3$  収率が認められるが、とは言え連続プロセスが望ましく、それゆえ  $\text{NH}_3$  の同時の供給が有利である。これらの反応の大要は次のとおりであり、ここでは  $x \geq 2.55$  である。

#### 【0026】

##### 【化2】



【0027】適切な量のHFと一緒にすると操作範囲内で実質的に液を生じさせるようなアンモニア又はアンモニウムイオンのいずれの供給源も使用することができよう。例えば、 $NH_3$ 、 $NH_4F$ 、 $NH_4HF_2$ 、 $NH_4Cl$ 、 $NH_4Br$ 、 $NH_4I$ 、 $NH_4NO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$  及び  $(NH_4)_2CO_3$  を含めた、アンモニア又はアンモニウム塩のような供給源を使用することができよう。アンモニウムフルオロメタレートと適切な量のHFとの反応により生成されて実質的に液を生じさせる錯体のアンモニウムフルオロメタレートポリ(フッ化水素)も使用することができよう。このアンモニウム錯体の包括的クラスは  $(NH_4)_yMF_z \cdot nHF$  で表すことができ、この式のMは元素の周期表のIA族からVA族まで、IB族からVIIIB族まで及びVII族の元素又はそれらの混合物からなる群から選ばれ、 $y=1\sim4$ 、 $z=2\sim8$ であり、そしてnは存在している

反応条件においてアンモニウム錯体を液として維持するのに十分な値である。このクラスの化合物は、フッ化アンモニウム、HF及び金属フッ化物の反応により、あるいはアンモニウムポリ(フッ化水素)と金属フッ化物の反応により生成することもできよう。

【0028】本発明の発明者らは、思いも寄らないことに、高いメルト比から $NF_3$ のより高い選択率が得られることを見いだした。従って、本発明のもう一つの側面は、おおよそ2.55以上のメルト比で、且つ50%以上、好ましくは60%以上、最も好ましくは80%以上の $NF_3$ 選択率で、反応を行うことである。

【0029】本発明についての操作範囲と限界は、次の表1のとおりである。

【0030】

【表1】

表 1

	操作条件	好ましい条件
HF/ $NH_3$ 比	$\geq$ 約2.55	$\geq$ 約2.65~3.0
温度	93~204℃	121~160℃
圧力	0~400psig (0~2760kPa(ゲージ圧))	0~50psig (0~345kPa(ゲージ圧))
$F_2$ 接触時間	1秒~5分	5秒~2分
$NH_3$ 流量	適切なメルト比を維持するのに十分なもの	
$F_2$ 濃度	10~100%	100%
$NH_3$ 濃度	10~100%	80~100%
単位容積当りの動力:		
攪拌反応器:	$\geq 1000W/m^3$	$\geq 5000W/m^3$
気泡塔:	$\geq 100W/m^3$	$\geq 500W/m^3$

【0031】本発明においては、高いメルト比と反応物を強力に混合又は攪拌することを組み合わせた場合に三フッ化窒素の思いも寄らない高い収率とフッ素の高い添加率が得られるということが分かった。混合又は攪拌は典型的には、攪拌機又はタービンによりなされる。このかき混ぜ又は攪拌の程度は、所定の攪拌機又はタービンの形状寸法を基にして反応器の単位容積当たりの動力として表すことができる。本発明では、攪拌した反応器においては、 $1000W/m^3$  以上、好ましくは $5000W/m^3$  以上、最も好ましくは $35,000W/m^3$  以

上の動力で $NF_3$ 収率の向上した結果の得られることが分かった。これらの動力の値は、平ブレードタービンの設計のかき混ぜ機又は攪拌機を基にしており、そしてこのほかのかき混ぜ機又は攪拌機の設計又は形状寸法についての対応するあるいは同等の値は下記において検討される文献に見られる相関関係を基に計算することができる。

【0032】この新しい方法では、向上した混合又は攪拌が高い $F_2$ 添加率を得るのに必要な要件である。向上した混合又は攪拌の状態では、反応物ガスの $F_2$ が液体

のフッ化水素アンモニウム(AAF)中に十分分散する。分散の度合いが上昇すると $F_2$ ガスと液体AAFとの接触が増加して、それゆえ反応速度が上昇する。ガス分散度はまた、ガスが液と接触したままである時間にも効果を及ぼす。これは滞留時間又は接触時間として知られている。通常、ガスの分散が多くなるとガスのホールドアップ(分散した液中におけるガスの空間率)が多くなり、それゆえ液中のガスの滞留時間が増加する。より長い滞留時間は反応物が反応する時間を長くさせ、そしてより高い転化率をもたらす。このように、高いメルト比で操作するという本発明においては、気-液物質移動速度と接触時間の両方が従来技術よりも向上した収率を与えるのに十分高くなるように分散度の高いことが必要とされる。

【0033】気-液混合を理解しそしてそれらを反応器の設計のために利用するための理論とモデルは、工学分野で十分確立され且つ受け入れられている。Bakkerらによる最近の論文“*How to Disperse Gases in Liquids*”, *Chemical Engineering*, Dec. 1994, pp98-104には、気-液混合を最適化するための設計基準と標準的相関関係が要約されており、また気-液混合についてもっと詳細に技術の現状を検討している他の文献が参照されている。この論文は、一般に受け入れられた理論と相関関係に関して、本発明で必要とされる向上した混合又は攪拌をどのように定量化するか以下の掲げる説明の基礎を形成している。

【0034】単位容積の液当たりの動力の消散を測定することにより混合の強さ又はガス分散の度合いを定量化することは、気-液反応器では普通のことである。その場合、以下で検討するように、気-液物質移動速度と接触時間は単位容積当たりの動力供給量 $P_g/V_L$ に依存する。ガスのホールドアップ $\alpha$ は、次のように定義される。

【0035】

【数1】

$$\alpha = (Z_g - Z_u)/Z_g \quad (7)$$

【0036】この式の $Z_g$ はガス分散工程中の反応器内の気-液混合物の容積であり、 $Z_u$ はガスを液に分散させないでいない反応器内の液の容積である。接触時間 $\tau$ は次のようにして計算される。

【0037】

【数2】

$$\tau = V_g/Q_g \quad (8)$$

【0038】この式の $V_g$ は液に分散したガスの容積であり、 $Q_g$ は液に分散するガスの体積流量である。接触時間は $V_g$ を介して次のようにガスホールドアップに関係づけられる。

【0039】

【数3】

$$V_g = Z_g \cdot Z_u = \alpha Z_g \quad (9)$$

【0040】式(8)の $V_g$ に代入して次の式が得られる。

【0041】

【数4】

$$\tau = \alpha Z_g/Q_g \quad (10)$$

【0042】このように、ガスのホールドアップを増加させることにより接触時間を増加させることができる。

【0043】攪拌した反応器については、次に掲げる関係により容積当たりの動力供給量を増加させることでガスホールドアップを増加させることができる。

【0044】

【数5】

$$\alpha = C_a (P_g/V_L)^{A/B} \quad (11)$$

【0045】この式の $P_g/V_L$ は単位容積当たりの動力供給量であり、 $v$ は見かけのガス速度であり、 $C_a$ 、 $A$ 及び $B$ は定数である。やはり攪拌した反応器について言えば、気-液物質移動速度はこの相関関係に従い単位容積当たりの動力供給量を増加させることにより増加せられ、ここで $k_L a$ は容積物質移動係数であって、下記の式で表され、

【0046】

【数6】

$$k_L a = C_{kLa} (P_g/V_L)^{a/b} \quad (12)$$

【0047】 $C_{kLa}$ 、 $a$ 及び $b$ は別々の定数である。

【0048】気泡塔反応器の場合は、A. G. Jones, “*Liquid Circulation In A Draft-Tube Bubble Column*”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, No. 3, p. 449 (1985)に記載されているように、動力供給量 $P_g$ はガス流量から得られる。それは液を通り抜けて膨張する気泡によりなされる等温仕事により概算することができる、すなわち次の通りであり、

【0049】

【数7】

$$P_g = P v A \ln \{(P + \rho_m g H_m)/P\} \quad (13)$$

【0050】あるいは単位容積当たりの動力供給量に関して表せば次の通りであり、

【0051】

【数8】

$$P_g/V_L = (P w/H_m) \ln \{(P + \rho_m g H_m)/P\} \quad (14)$$

【0052】これらの式で、 $P$ は塔頂部での圧力であり、 $A$ は塔の断面積であり、 $\rho_m$ は高さ $H_m$ の二相混合物の密度である。上記の文献では、 $\alpha$ と $k_L a$ は通常、見かけのガス速度 $v$ に関係づけられ、単位容積当たりの動力供給量には関係づけられない。とは言え、反応器の

圧力と液の高さが与えられと、気泡等についての単位容積あたりの動力供給量は見かけのガス速度に正比例する。

【0053】このように、容易に求められる単位容積あたりの動力供給量を使用することによって、攪拌反応器あるいは気泡塔のどちらかにおける反応物の混合又は攪拌の度合いを表現することができる。本発明の攪拌反応器の例において得られた動力供給量の値は、Bakkerらによる次の式

【0054】

【数9】

$$P = N_p \rho N^3 D^5 \quad (15)$$

を使って計算された。この式において、 $N_p$  はインペラー動力数であり、 $\rho$  は液密度であり、 $N$  はインペラー回転速度であり、 $D$  はインペラーの直径である。乱流下では、インペラー動力数は一定であって、その値はBakkerらの論文の表2に示されたようにインペラーのタイプに依存する。本発明の攪拌反応器の例では、平ブレードのディスクタービンを乱流で使用した。こうして、5.50のインペラー動力数が式(15)に適用される。ほかのインペラータイプを使用すれば、この発明の例で計算されたものとは異なる動力供給量の値が得られよう。詳しく言うと、湾曲ブレードタービンを使用すれば動力供給量は4%少なくなろう。このように、単位容積あたりの動力供給量の絶対値はインペラータイプにより変わるものであって、半径流の平ブレードタービンインペラー及び凹面ブレードタービンインペラーが気液攪拌にとって最も有効で且つ受け入れられるタイプである。

【0055】気泡塔では $\alpha$ と $k_L a$ により表される混合の度合いはガス速度 $u$ を使ってもっともよく相関関係が示される、ということ再度強調すべきである。更に、本発明を実施するため適切な度合いの混合又は攪拌を高いHF含有量とともに達成するのは、攪拌反応器あるいは気泡反応器に限定されない。“Chemical Reactor Development”, D. Thoenes, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1994) pp98-114に見られる、本発明にとって有効であろうその他の反応器には、ガスリフト反応器、ベンチュリーープ反応器、気液サイクロン及び遠心分離反応器、スプレー塔及びスプレーサイクロン反応器、流下薄膜反応器、充填塔反応器、そしてインラインスタティックミキサー反応器が含まれるが、その他の反応器はこれらに限定されない。

【0056】おおよそ2.55以上のメルト比で、且つ平ブレードタービンを基にして少なくとも1000W/m<sup>3</sup> という容積あたりの動力として表される増大した混合又は攪拌で、三フッ化窒素の合成を行うことの特有の

利益を、以下の例により説明する。

【0057】

【実施例】この例は、HF/NH<sub>3</sub> メルト比(x)がNF<sub>3</sub>の選択率と収率に及ぼす効果を示す実験を説明する。2.0リットルのモネル(Monel、商標)製反応容器(直径4インチ(101.6mm)、深さ12インチ(304.8mm))に1.6kgのフッ化水素アンモニウムNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>を入れ、130℃に加熱してこの固形物を溶解させて、容積がほぼ1.22リットルの液にした。この反応器には冷却用のコイル又はバッフル、熱電対プローブ、液中へのF<sub>2</sub>入口管、NH<sub>3</sub>入口管、圧力計、圧力逃がし弁、排気口、及び攪拌機を備えつけた。35,288W/m<sup>3</sup>に相当する毎分1600回転(rpm)の攪拌速度で、F<sub>2</sub>を200スタンダード立方センチメートル/分(sccm)及びNH<sub>3</sub>を60sccmで液中へ送り込んだ。HF/NH<sub>3</sub>メルト比を2.28~2.85の範囲にわたり変動させた。次に掲げる実験結果が、液における指示されたHF/NH<sub>3</sub>メルト比で得られた(このほかのデータは、NF<sub>3</sub>収率及びNF<sub>3</sub>選択率を基にしてそれぞれ図1及び図2にグラフにして示される)。

【0058】

【表2】

表 2

HF/NH <sub>3</sub>	NF <sub>3</sub> 収率 (%)	F <sub>2</sub> 転化率 (%)	NF <sub>3</sub> 選択率 (%)
2.28	23	99	23
2.46	42	99	42
2.56	73	99	74
2.80	90	95	95

【0059】これらの結果は、メルト比を上昇させること、とりわけ従来技術の2.2~2.5という範囲より高く上昇させることが、どんな具合にNF<sub>3</sub>の選択率と収率の著しい上昇をもたらすかを示している。言い換えると、これらのより高いメルト比での操作はNF<sub>3</sub>を製造するための反応(1)を著しく増進し、そして反応(2)と(3)の度合いを最小限にする。増進の度合いは、反応(1)が反応器へ供給されたフッ素が受ける反応の95%より多くの割合を決まって占めるようなものであった。この増進は従来技術によっては達成されず、それでは反応(1)は反応器へ供給されたF<sub>2</sub>が受ける反応の決まって50%未満の割合を占めるだけであり、そして反応(2)が反応したF<sub>2</sub>の50%より高い割合をいつも占めた。

【0060】NF<sub>3</sub>の収率はガスクロマトグラフィー分析により決定されて、反応器へ供給されたF<sub>2</sub>の全量を基にしており、そして転化率は反応器からの出口流で測定された未反応のF<sub>2</sub>の量を基にしている。

【0061】上述のように、ガスクロマトグラフィー

(GC)を利用して気相生成物を分析し、 $F_2$  転化率、生成物の選択率と収率を決定した。このガスクロマトグラフィー法は、最初に生成物流からNaFとの錯体形成あるいはコールドトラップ( $-80^{\circ}\text{C}$ )での液化により気体のHFを取り除き、次に高表面積の $Al_2O_3$ との次に示す反応によりいずれの未反応の $F_2$ も理論上0.5当量の $O_2$ に変えることを必要とした。

【0062】

【化3】



【0063】 $NF_3$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2F_2$ 及び $N_2O$ の残りの混合物は標準的なガスクロマトグラフィー法で分析した。これらのGCデータを使って、 $NF_3$ の収率(%)を、〔3(生成した $NF_3$ のモル数)/供給した $F_2$ のモル数〕100として計算した。 $NF_3$ の選択率(%)は、〔3(生成した $NF_3$ のモル数)/反応した $F_2$ のモル数〕100として計算し、そして $F_2$ 転化率(%)は〔反応した $F_2$ のモル数/供給した $F_2$ のモル数〕100として計算した。供給した $F_2$ のモル数と反応した $F_2$ のモル数は、反応器の排気流(HFの除去後)中の全部の生成物のGC分析からのモル濃度(%)を、これらの濃度の生成物を生成するのに必要とされる $F_2$ 反応物の理論的必要量とともに使用して計算される。

【0064】〔例2〕この例は、動力/容積比が $NF_3$ の収率と $F_2$ の転化率に及ぼす効果を示す実験を説明する。先の例で説明した同じ反応器を、200sccmの $F_2$ 供給流量で $130^{\circ}\text{C}$ で再び使用した。三つの異なるHF/ $NH_3$ メルト比(MR)を使用した。単位容積当たりの動力が551、4、411及び35、288W/ $m^3$ での結果を図3に示す。 $NH_3$ は、HF/ $NH_3$ 比が2.65での実験についてのみ同時に供給した。これらの結果は、より高いHF/ $NH_3$ メルト比において、最高の攪拌速度あるいは単位容積当たりの動力で最良の収率が得られることを示している。従来技術の特徴となるHF/ $NH_3$ メルト比( $x=2.3$ )では、攪拌速度あるいは単位容積当たりの動力が増加するにつれて $NF_3$ の収率の改善はほとんど見られない。 $F_2$ 転化率は、図3と同じ実験について図4に示したように、やはり攪拌速度あるいは単位容積当たりの動力に依存する。高いメルト比においては、転化率は攪拌速度が低下するにつれて急速に低下する一方で、2.3の従来技術の比では攪拌速度が低下するにつれて $F_2$ 転化率の低下はほとんどあるいは少しも見られない。図3のデータを下記の表3に、また図4のデータを下記の表4に示す。

【0065】

【表3】

表 3

$NF_3$ の収率(%) 対動力/容積比

メルト比	2.3	2.65	2.85
550 W/ $m^3$	31	25	-
4500W/ $m^3$	27	48	61
35000W/ $m^3$	37	83	87

【0066】

【表4】

表 4

$F_2$ 転化率(%) 対動力/容積比

メルト比	2.3	2.65	2.85
550 W/ $m^3$	89	68	-
4500W/ $m^3$	99	95	63
35000W/ $m^3$	99	97	91

【0067】〔例3〕この例は、温度が $NF_3$ 収率に及ぼす効果を示す実験を説明する。先の例で説明した同じ反応器を、攪拌速度を1600rpm(動力=35、288W/ $m^3$ )に維持する一方で温度を $125^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ まで変化させて、再び使用した。図5に結果とともに示したように、HF/ $NH_3$ メルト比(MR)も変動させた。2.81の最高のメルト比では、温度を $130^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ まで上昇させたときの $NF_3$ 収率の低下は最小限ものに過ぎなかった。それより低い比では、温度を上昇させるにつれて収率が低下するというより著しい効果が認められた。各HF/ $NH_3$ メルト比についての最高の収率は $125\sim 130^{\circ}\text{C}$ で得られた。高いHF/ $NH_3$ メルト比では、従来技術を代表する低いメルト比とは対照的により低い温度で高い $NF_3$ 収率が維持された。

【0068】〔例4〕この例は、攪拌タンク反応器と気泡塔反応器とを比べる実験を説明する。直径が2インチ(50.8mm)で高さが72インチ(1829mm)のモネル(商標)の容器の底部に直径1/4インチ(6.35mm)の水平なスパージャ管を取り付け、上部に排気フランジを取り付けた。従来技術の反応器の設計をこの発明の新しい条件で試験するため、直径1インチ(25.4mm)、高さ20インチ(505mm)の円筒カラムを、2インチ(50.8mm)の容器内の上記の水平スパージャより上に同心円状に配置した。この内側カラムの全部に、まさしく従来技術のように、モネル(商標)のメッシュスクリーンワイヤを充填した。例1から得られた結果をここで表にして示し、そして米国特許第4091081号明細書に記載された従来技術からの結果及びより高いHF/ $NH_3$ メルト比でこの攪拌なしの気泡塔反応器で実施した実験からの結果と比較する(表5)。

【0069】

【表5】

表 5

本発明のデータ				米国特許第4091081号による 従来技術のデータ				攪拌なしの気泡塔反応器でのデータ			
実験 番号	HF/NH <sub>3</sub> 比	NF <sub>3</sub> 収率 (%)	動力 (W/m <sup>3</sup> )	実験 番号	HF/NH <sub>3</sub> 比	NF <sub>3</sub> 収率 (%)	動力 (W/m <sup>3</sup> )	実験 番号	HF/NH <sub>3</sub> 比	NF <sub>3</sub> 収率 (%)	動力 (W/m <sup>3</sup> )
1	2.28	23	35,288	5	2.09	58	376	1	2.50	53	616
2	2.33	30	35,288	3	2.10	44	376	2	2.50	69	616
3	2.36	37	35,288	2 d	2.20	32	376	3	2.54	66	623
4	2.43	42	35,288	2 a	2.22	32	376	4	2.56	58	615
5	2.56	73	35,288	2 b	2.28	41	376	5	2.70	58	185
6	2.63	82	35,288	4	2.30	53	376	6	2.86	53	615
7	2.65	83	35,288	5	2.34	35	376				
8	2.66	85	35,288								
9	2.70	86	35,288								
10	2.80	90	35,288								

【0070】これらの結果は図6でも比較される。これらの結果は、従来技術の反応器は攪拌した反応器を使って得られた並外れて高い収率を与えないことを証明している。更に、従来技術からの傾向は溶液中のHF含有量が増加するにつれ収率が低下することを示している。

【0071】本発明によってより高いNF<sub>3</sub>収率が得られるという思いも寄らない改良は、攪拌反応器において約2.55以上のHF/NH<sub>3</sub>比で操作することの結果であって、そのことは従来技術においては試みられなかった。液体サブストレータの気体フッ素化を使用する従来技術で報告された一番高いNF<sub>3</sub>収率は63%（米国特許第4091081号）であり、実験室規模の実験から得られたものであった。実際の工業規模の試験では、40～50%の典型的収率が得られた。本発明の実験室での研究では、90%のNF<sub>3</sub>収率と97%のNF<sub>3</sub>選択率が証明された。これらの改良もやはり、従来技術と異なる二つのファクター、すなわち（1）2.2～2.5という従来の容認できる範囲よりも高いHF/NH<sub>3</sub>メルト比を使用し、それが思いも寄らぬことにNF<sub>3</sub>選択率を上昇させること、そして（2）単位容積当たりの動力数として表される反応器のかき混ぜ又は攪拌が強力であり、それがF<sub>2</sub>転化率とNF<sub>3</sub>選択率を上昇させること、によるものである。

【0072】向上した収率は生成されるHFの量を有意に減少させ、それにより廃棄物の量を減少させる。従来技術の方法では、HF廃棄物はNH<sub>3</sub>を加えることでアンモニウムポリ（フッ化水素）に転化される。これは、1ポンド（0.454kg）のNF<sub>3</sub>当たり3.5ポンド（1.59kg）のフッ化水素アンモニウムに等しい重大な廃棄物流である。従来技術の方法におけるこの廃棄物の問題は、USAF Propellant Ha

ndbooks, Vol. III, Part A, Nitrogen Trifluoride, Systems Design Criteria, pp 7-7 to 7-10 (AFRPL-TR-77-71) (1978年1月)において存在が認められている。下記の表6に示された本発明の方法と米国特許第4091081号明細書の従来技術の方法とで廃棄物の発生を比較すると、従来技術の方法により生成されるアンモニウム錯体反応物NH<sub>4</sub>F、HFは、実際の実験データを基にするかあるいは計算されたデータを使用した相当する収率を基にして、本発明を上回ることが明らかである。本発明は米国特許第4091081号よりも多くのHF副生物を生じさせるとは言え、この副生物は更に利用するため当該プロセスへ容易に再循環させることができる。ところが、アンモニウム錯体NH<sub>4</sub>F、HFは従来技術の方法によって本発明の方法よりもかなり多量に生成され、そしてこの廃棄物は再循環されずに、何らかのやり方で処分しなくてはならない。不用のフッ素を再使用可能なHFではなくそれほど望ましくないアンモニウム錯体に割り当てることは、従来技術の方法を本発明の方法よりもかなり望ましくないものにする。本発明の方法は、1ポンド（0.454kg）のNF<sub>3</sub>当たりフッ化水素アンモニウムの廃棄物を1.35ポンド（0.612kg）生じさせるだけであり、米国特許第4091081号と比べて61%の減少になる。表6に提示された値は、本発明については2.8のメルト比に対応しており、米国特許第4091081号については2.3のメルト比に対応している。

【0073】

【表6】

表 6

廃棄F-NF<sub>3</sub>プロセス

	単位重量のNF <sub>3</sub> 当りのNH <sub>3</sub> F <sub>2</sub> HF量(1b)[kg]	粗NF <sub>3</sub> 流中の蒸気としてのHF(%)	HF蒸気としての廃棄F量(1b)[kg]	NH <sub>3</sub> F <sub>2</sub> HFとしての廃棄F量(1b)[kg]	HFとして回収できる廃棄F量(%)
米国特許第4091081号 <sup>1)</sup> 収率40% 転化率100%	3.5 [1.59]	10	0.5 [0.23]	2.7 [1.22]	15
本発明 <sup>1)</sup> 収率80% 転化率100%	1.35 [0.61]	40	0.22 [0.10]	0.98 [0.44]	18
米国特許第4091081号 収率63% 転化率100%	2.44 [1.11]	10	0.05 [0.02]	1.69 [0.77]	2.9
本発明 <sup>2)</sup> 収率63% 転化率100%	2.12 [0.96]	32	0.20 [0.09]	1.54 [0.70]	11.5
本発明 <sup>2)</sup> 収率63% 転化率80% 選択率79%	1.47 [0.67]	32	0.246 [0.12]	1.074 [0.49]	15

1) 実際に集められた値

2) 計算値

【0074】いくつかの好ましい態様に関連して本発明を説明したが、本発明の正式の範囲は特許請求の範囲から確認すべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】例1に従ってメルト比を2.28から2.85まで変動させた場合における三フッ化窒素合成についての本発明の好ましい態様についてNF<sub>3</sub>収率をHF含有量(HF/NH<sub>3</sub>メルト比)に対しプロットしたグラフである。メルト比の高いところで向上したNF<sub>3</sub>収率が得られた。動力は、攪拌した反応器1m<sup>3</sup>当たり35,000ワットであった。

【図2】図1及び例1に示された同じデータについてNF<sub>3</sub>選択率をHF含有量(HF/NH<sub>3</sub>メルト比)に対しプロットしたグラフである。

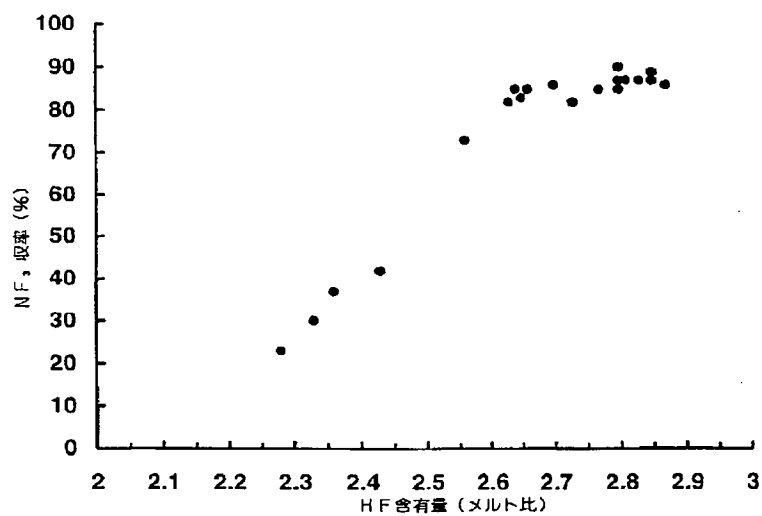
【図3】例2による三フッ化窒素合成において、高いメルト比(MR=2.65、2.85)での本発明の二つの好ましい態様について低いメルト比(MR=2.3)での例と比較してNF<sub>3</sub>収率を動力/容積比(W/m<sup>3</sup>)に対しプロットしたグラフである。本発明の高いメルト比での高いNF<sub>3</sub>収率は動力/容積比に敏感である一方、従来技術の特色をよく示す低いメルト比は動力/容積比に敏感でない。

【図4】例2及び図3でもって報告された同じ実験データについてF<sub>2</sub>転化率を動力/容積比(W/m<sup>3</sup>)に対しプロットしたグラフである。ここでも、三フッ化窒素合成において高いメルト比は低いメルト比よりも動力/容積比に敏感である。

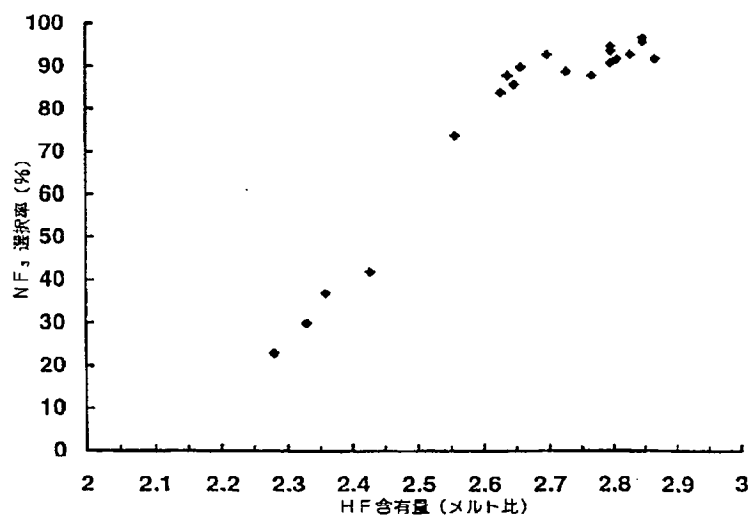
【図5】例3の態様についてNF<sub>3</sub>収率を温度(℃)に対してプロットしたグラフであり、三フッ化窒素の合成において高いメルト比(MR)は低温では低メルト比よりも温度に対しそれほど敏感でないことを説明している。

【図6】(a)例4によりメルト比を2.28から2.85まで変化させた三フッ化窒素合成用の本発明の攪拌反応器の態様(黒丸印)、(b)米国特許第4091081号明細書の従来技術(白抜き三角印)、及び(c)高いメルト比での無攪拌の気泡塔(白抜き四角印)について、NF<sub>3</sub>収率をHF含有量(HF/NH<sub>3</sub>メルト比)に対しプロットしたグラフである。本発明の攪拌反応器は、低いメルト比では、従来技術及び高いメルト比での気泡塔と同様の結果を示した。本発明の高いメルト比での攪拌反応器は、従来技術及び高いメルト比での気泡塔よりもNF<sub>3</sub>収率が高かった。

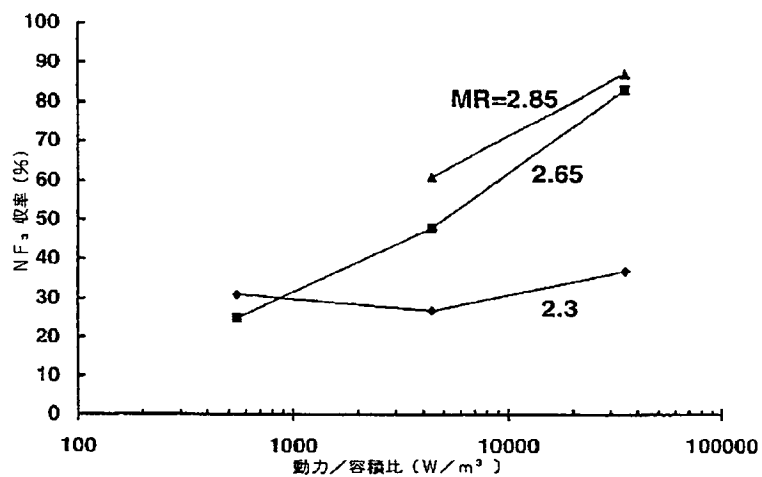
【図1】



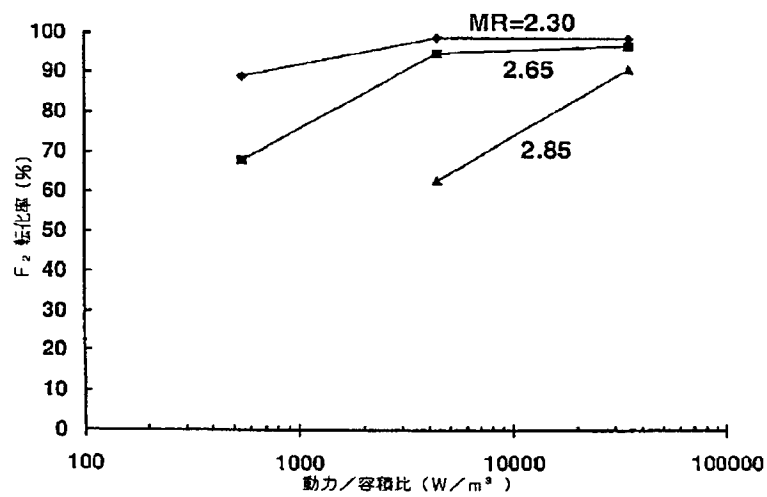
【図2】



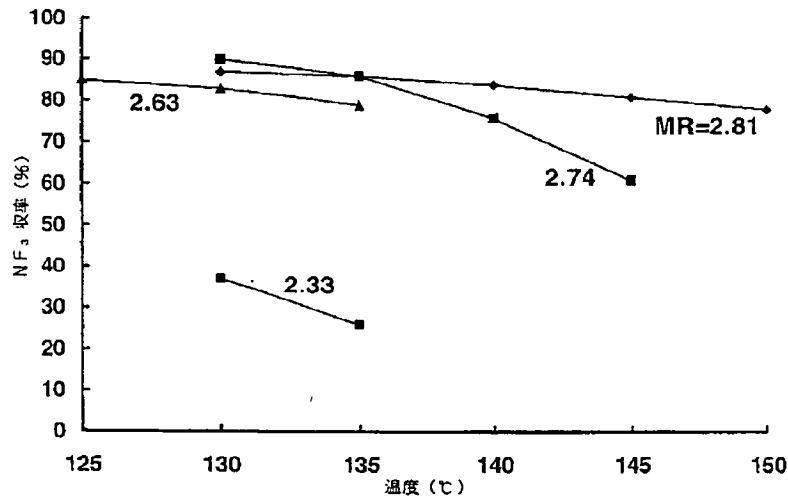
【図3】



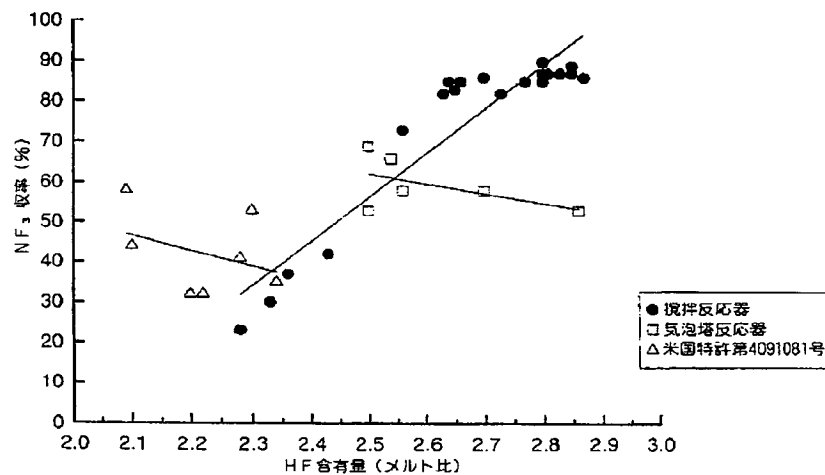
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 トーマス シャーリン シュン  
アメリカ合衆国, ペンシルバニア 18049,  
エモース, グレンウッド サークル 4727

(72)発明者 ハワード ポール ウィザーズ, ジュニア  
アメリカ合衆国, ペンシルバニア 18031,  
ブレイニングスビル, クラインズ ミル  
ロード 1441

(72)発明者 アンドリュー ジョセフ ウォイテク  
アメリカ合衆国, ペンシルバニア 18103,  
アレントアウン, メドウブルック サークル  
サウス 2893